



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 124 010
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 84104329.2

Int. Cl.³: **C 07 C 85/11, F 22 B 1/18,**
F 22 B 23/02

Anmeldetag: 17.04.84

Priorität: 27.04.83 DE 3315191

Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

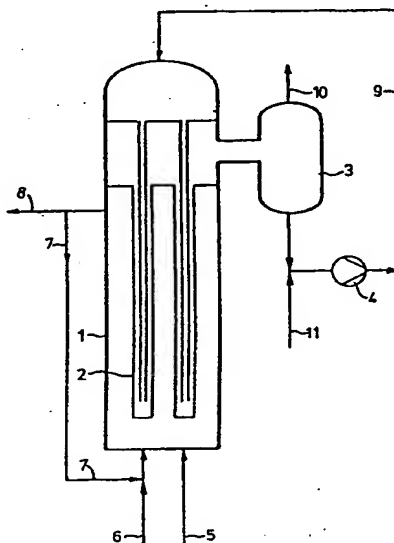
Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.11.84
Patentblatt 84/45

Erfinder: **Becher, Dieter, Dr., Moltkestrasse 8,**
D-4047 Dormagen (DE)
Erfinder: **Witt, Harro, Dr., Möhlenbag 2, D-2224 Kuden**
(DE)
Erfinder: **Dallmeyer, Hermann, Dr.,**
Katterbachstrasse 106a, D-5060 Bergisch-Gladbach
(DE)
Erfinder: **Humburger, Siegbert, Dr.,**
Carl-Rumpff-Strasse 8, D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: **Schneider, Wolfgang, Dr., Waldblick 10,**
D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: **Stein, Harald, D.I., Niedersorpe 12,**
D-5948 Schmalenberg 2 (DE)

Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI**

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von aromatischen Diaminen unter gleichzeitiger Erzeugung von Dampf.

Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von aromatischen Diaminen unter gleichzeitiger Erzeugung von Dampf durch katalytische Hydrierung von aromatischen Dinitroverbindungen, wobei man als Hydrierreaktor eine mit Feldrohren (2) versehene Blasensäule (1) verwendet, wobei die Kühlung des Reaktors mittels Wasser erfolgt, welches durch die Feldrohre und einen Abscheider (3) im Kreislauf geführt wird, und welches zu 10 bis 50%, bezogen auf die Gesamtmenge des in die Feldrohre eingespelsten Wassers, in den Feldrohren in Dampf von mehr als 1 bar Überdruck überführt wird.



ACTORUM AG

EP 0 124 010 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Wr/bc/c

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von aromatischen Diaminen unter gleichzeitiger Erzeugung von Dampf

Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von aromatischen Diaminen unter gleichzeitiger Erzeugung von Dampf durch katalytische Hydrierung der den Diaminen entsprechenden aromatischen Dinitroverbindungen unter Verwendung einer, mit
5 Fieldrohren versehenen Blasensäule, wobei das durch die Fieldrohre zur Kühlung des Systems geleitete Wasser teilweise in Dampf überführt wird.

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen durch
10 katalytische Hydrierung der ihnen zugrundeliegenden Nitroverbindungen sind in großer Zahl bekannt geworden (vgl. z.B. DE-OSen 1 542 544, 1 947 851, 2 106 644, 2 135 154, 2 214 056, 2 456 308, BE-PSen 631 964, 661 047, 661 946, FR-PS 1 359 438 oder GB-PS 768 111).

15 Bei der Umsetzung von aromatischen Dinitroverbindungen mit Wasserstoff wird eine beträchtliche Wärmemenge frei.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die freiwerdende Hydrierwärme bei der Herstellung von aromatischen Diaminen durch Hydrierung der entsprechenden Dinitroverbindungen zu nutzen. So kann z.B. das erwärmte Kühlwasser zur Beheizung von Räumen oder zur Erwärmung von Produktströmen oder auch zur Verdampfung niedrig siedender Lösungsmittel genutzt werden. Es ist bisher jedoch noch nicht gelungen, die Reaktionswärme zur Erzeugung von Dampf von mehr als 1 bar Überdruck zu nutzen. Dies ist insbesondere auf den Umstand zurückzuführen, daß bei der Hydrierung von aromatischen Dinitroverbindungen die Gefahr unkontrollierter Nebenreaktionen besteht. Diese können im harmloseren Fall zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten und damit zu Ausbeuteminderungen führen. Beispielfhaft erwähnt seien in diesem Zusammenhang Kernhydrierungen, hydrogenolytische Spaltungen oder die Bildung von hochmolekularen, teerartigen Produkten. Im schlimmeren Falle können explosionsartige Reaktionen ablaufen. Eine weitere Schwierigkeit ist in dem Umstand zu sehen, daß der Partialdruck des Wasserstoffs bei hohen Temperaturen aufgrund der erhöhten Partialdrücke des Reaktionswassers und gegebenenfalls der mitverwendeten Lösungsmittel sinkt, ein unerwünschter Effekt, der ebenfalls Nebenreaktionen begünstigt. Weitere Schwierigkeiten bestehen in der oft unzureichenden Verteilung des Wasserstoffs im Reaktionsgemisch und in der Belegung der Kühlflächen mit harzartigen Verbindungen und/oder Katalysatoranteilen. Um diese unerwünschten Begleiteffekte soweit wie möglich auszuschließen, wurde bislang die großtechnische Hydrierung von aromatischen Dinitroverbindungen bei

möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt, was natürlich der Erzeugung von Dampf mit einem über 1 bar liegenden Überdruck entgegen steht.

5 Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe,
ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diaminen durch Hydrierung von aromatischen Dinitroverbindungen zur Verfügung zu stellen, welches die Erzeugung von Dampf mit einem über 1 bar liegenden Überdruck gestattet, und welches dennoch nicht mit den genannten Nachteilen behaftet ist.

Diese Aufgabe konnte durch die Bereitstellung des nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von aromatischen Diaminen unter gleichzeitiger Erzeugung von Dampf durch katalytische Hydrierung von aromatischen Dinitroverbindungen durch Umsetzung einer, im wesentlichen aus aromatischen Dinitroverbindungen, diesen Dinitroverbindungen entsprechenden aromatischen Diaminen, feinteilig suspendiertem, festem Hydrierungskatalysator, Wasser und organischem Lösungsmittel bestehenden, Reaktionssuspension mit überschüssigem Wasserstoff unter gleichzeitigem
20 Einleiten der Reaktionssuspension und des Wasserstoffs
25 in den unteren Teil eines Reaktors und kontinuierlicher Entnahme von Reaktionsendprodukt und überschüssigem Wasserstoff im oberen Teil des Reaktors, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 5 a) als Reaktor eine mit Field-Rohren (2) versehene Blasensäule (1) verwendet, wobei die Kühlung des Reaktors mittels Wasser erfolgt, welches durch die Field-Rohre und einen Dampfabscheider (3) im Kreislauf geführt wird und welches zu 10 bis 50 %, bezogen auf die Gesamtmenge des in die Field-Rohre eingespeisten Wassers, in den Field-Rohren in Dampf von mehr als 1 bar Überdruck überführt wird, wobei dem Wasserkreislauf an einer beliebigen
- 10 Stelle hinter dem Abscheider und vor dem Eingang in die Fieldrohre eine, dem Dampf entsprechende Wassermenge zugeführt wird,
- b) ein Verhältnis der Kühlfläche der Field-Rohre zum Reaktionsvolumen von 40 bis 400 m²/m³ einhält,
- 15 c) in der Blasensäule einen Überdruck von 40 bis 200 bar aufrechterhält, und man schließlich
- d) die Menge der in die Blasensäule eingespeisten Reaktionssuspension einerseits und den Druck und damit die Temperatur des siedenden Kühlwassers
- 20 andererseits so bemißt, daß in der Blasensäule eine Reaktionstemperatur zwischen 140 und 250°C vorliegt.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Apparatur ist in der Zeichnung schematisch dargestellt.

In dieser Zeichnung bedeuten

- (1) eine Blasensäule;
- (2) in die Blasensäule hineinreichende Fieldrohre
(Kühlfinger in Form doppelwandiger Rohre);
- 5 (3) ein Dampfabscheider;
- (4) eine Pumpe zur Aufrechterhaltung des Kühlwasser-
kreislaufes;
- (5) ein in den unteren Teil der Blasensäule münden-
des Einleitungsrohr für die Reaktionssuspension;
- 10 (6) ein in den unteren Teil der Blasensäule einmün-
dendes Einleitungsrohr für Wasserstoff;
- (7) ein Rohrsystem für die Kreislaufführung des über-
schüssigen Wasserstoffs;
- (8) ein Ableitungsrohr zur Entnahme von Fertigprodukt-
suspension;
- 15 (9) eine Rohrleitung zur Aufrechterhaltung des Kühl-
wasserkreislaufes;
- (10) die Dampfentnahmestelle und
- (11) die Frischwasserzugabe zum Kühlwasserkreislauf.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in der Zeichnung schematisch dargestellte Apparatur verwendet, was jedoch nicht bedeuten soll, daß nicht auch solche Apparaturen verwendet werden
5 können, die in unwesentlichen Punkten von der nur beispielhaft gedachten Darstellung abweichen. So muß z.B. die Einleitung des Wasserstoffs bzw. der Reaktionssuspension nicht unbedingt am Boden der Blasensäule erfolgen, sondern kann auch an einer beliebigen anderen Stelle
10 im unteren Teil der Blasensäule vorgenommen werden. Denkbar ist auch eine Vereinigung des Wasserstoffs mit der Reaktionssuspension kurz vor Eintritt in die Blasensäule. Selbstverständlich kann die Blasensäule auch mit mehr als 2, parallel geschalteten, Fieldrohren versehen
15 sein. Vorzugsweise werden Apparaturen verwendet, die 10 bis 200 parallel geschaltete Fieldrohre aufweisen. Wesentlich zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist lediglich, daß das Verhältnis der Kühlfläche der Fieldrohre zum Reaktionsvolumen zwischen 40 und 400, vorzugsweise zwischen 50 und 150 m^2/m^3 liegt.
20 Im allgemeinen weist die Blasensäule ein Volumen von 0,1 bis 10 m^3 auf.

Bei der in die Blasensäule eingeleiteten Reaktionssuspension handelt es sich vorzugsweise um ein Gemisch,
25 welches im wesentlichen aus 10 bis 40, vorzugsweise 25 bis 36 Gew.-Teilen aromatischen Dinitroverbindungen,

5 bis 20, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-Teilen an, den Dinitroverbindungen entsprechenden aromatischen Diaminen,
30

1,5 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-Teilen an, in feiner Verteilung suspendiert vorliegendem, festem Katalysator,

5 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-Teilen Wasser und

25 bis 60, vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-Teilen Lösungsmittel

besteht.

10 Die Menge dieser, in die Blasensäule eingeleiteten Reaktionssuspension entspricht im allgemeinen einer Menge an, in der Reaktionssuspension vorliegender aromatischer Dinitroverbindung pro m³ Reaktionsvolumen von 2 bis 5, vorzugsweise 2,7 bis 4,5 t/h. Die Temperatur der Reaktionssuspension am Reaktoreintritt liegt im allgemeinen bei ca. 20 bis 80, vorzugsweise ca. 40 bis 60°C.

20 Die den Reaktor verlassende Fertigproduktsuspension besteht im wesentlichen aus aromatischem Diamin, Katalysator, Wasser und Lösungsmittel, d.h. die Ausbeute der Hydrierungsreaktion, bezogen auf eingesetzte Dinitroverbindung, ist nahezu quantitativ (höher als 95 % der Theorie).

25 Die Fertigproduktsuspension kann nach Abtrennung des im Kreislauf geführten Wasserstoffs und Entspannen, beispielsweise durch Filtrieren vom suspendierten Katalysator, befreit und anschließend destillativ aufgear-

beitet werden. Der wiedergewonnene Katalysator wird zweckmäßigerweise im Kreislauf an den Prozeßanfang zurückgeführt. Zur Herstellung der Reaktionssuspension kann gewünschtenfalls ein Teil der Flüssigphase der Fertigproduktsuspension vor oder nach ihrer destillativen Aufarbeitung wiederverwendet werden.

Die Kühlung des Systems erfolgt mittels über die Fieldrohre (2) und den Abscheider (3) im Kreislauf gepumpten Wassers, welches am Eingang zu den Fieldrohren eine Temperatur von ca. 70 bis 165°C aufweist und welche in den Fieldrohren zu 10 bis 50 % in Dampf von mehr als 1 bar, vorzugsweise 1,5 bis 6 bar Überdruck überführt wird. Gleichzeitig wird dem Kühlwasserkreislauf an einer beliebigen Stelle hinter dem Abscheider und vor dem Eingang in die Fieldrohre eine, der Dampfmenge entsprechende, Wassermenge zugeführt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige aromatische Dinitroverbindungen eingesetzt werden. Beispiele geeigneter Dinitroverbindungen sind 1,3-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol, im wesentlichen aus den beiden letztgenannten Isomeren bestehende, technische Dinitrotoluol-Gemische oder 1,5-Dinitronaphthalin. Besonders bevorzugt werden als aromatische Dinitroverbindungen 2,4-Dinitrotoluol oder dessen technische Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, an 2,6-Dinitrotoluol eingesetzt. Diese technischen Gemische können auch untergeordnete Mengen, d.h. insgesamt bis max. 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, an 2,3-, 2,5- oder 3,4-Dinitrotoluol enthalten.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die an sich bekannten Hydrierungskatalysatoren für aromatische Nitroverbindungen verwendet. Gut geeignet sind die Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, die beispielsweise auf Trägermaterialien wie Oxiden von Magnesium, Aluminium und/oder Silicium aufgebracht sein können. Vorzugsweise werden Raneyeisen, -kobalt und/oder -nickel, insbesondere Raneynickel, verwendet. Die Katalysatoren werden in feinverteilterm Zustand eingesetzt und liegen in der Reaktionssuspension feinteilig-suspendiert vor. Die Aufrechterhaltung dieser Suspension bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch die Turbulenz, hervorgerufen durch den Wasserstoffstrom, gewährleistet.
- 15 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Lösungsmittel sind insbesondere gesättigte, einwertige, aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol oder n-Hexanol. Besonders bevorzugt ist Isopropanol.
- 20 Der Wasserstoff wird, bezogen auf die Dinitroverbindung, in hohem Überschuß eingesetzt und wird unter Aufrechterhaltung eines Wasserstoffdrucks von 40 bis 200 bar, vorzugsweise 70 bis 120 bar, in den Reaktor eingeleitet.
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Herstellung von aromatischen Diaminen in einer Raum/Zeit-Ausbeute pro m³ Reaktionsvolumen von 1,4 bis 3,5 t/h, vorzugsweise 1,8 bis 3 t/h unter gleichzeitiger Erzeugung von Dampf eines über 1 bar, vorzugsweise bei

0124010

- 10 -

1,5 bis 6 bar, liegenden Überdrucks in einer Menge von
ca. 1 bis 2,5 t pro Tonne an eingesetzter Dinitrover-
bindung.

Le A 22 288

Beispiel

Der in dem Beispiel eingesetzte Reaktor entspricht der schematischen Darstellung der Zeichnung. Das Reaktionsvolumen der Blasensäule beträgt ca. $0,22 \text{ m}^3$. Der Reaktor ist mit 37 parallel geschalteten Fieldrohren versehen, die insgesamt einer Kühlfläche von ca. 18 m^2 entsprechen. Die Menge des in die Fieldrohre eingespeisten Kühlwassers beträgt ca. $15 \text{ m}^3/\text{h}$, die Temperatur des in die Fieldrohre eingespeisten Wassers liegt bei ca. 151°C .

Mit einer Hochdruckpumpe werden 3 t/h einer 55°C warmen Mischung, bestehend aus 33 Gew.-Teilen Dinitrotoluol (2,4/2,6-Isomerengemisch im Gewichtsverhältnis 80:20), 9 Gew.-Teilen eines entsprechenden Diaminotoluol-Gemisches, 11 Gew.-Teilen Wasser, 42 Gew.-Teilen Isopropanol und 5 Gew.-Teilen feinteiligen Raney-Nickels, in die Blasensäule (1) gefördert. Durch gleichzeitiges Einleiten von Wasserstoff wird ein Druck im Reaktor von 100 bar aufrechterhalten. Die max. Reaktionstemperatur im unteren Drittel des Reaktors liegt bei 220°C . Dem Reaktor wird gleichzeitig kontinuierlich eine Fertigproduktsuspension entnommen, deren Menge und Diamingehalt einer Ausbeute an Diamin von ca. 98 %, bezogen auf eingesetztes Dinitrotoluol, entspricht. Gleichzeitig wird dem System über (10) $1,75 \text{ t/h}$ Dampf eines Überdrucks von 4 bar entnommen. Das der Dampfmenge entsprechende Wasser wird dem System kontinuierlich über (11) zugeführt.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von aromatischen Diaminen unter gleichzeitiger Erzeugung von Dampf durch katalytische Hydrierung von aromatischen Dinitroverbindungen durch Umsetzung einer, im wesentlichen aus aromatischen Dinitroverbindungen, diesen Dinitroverbindungen entsprechenden aromatischen Diaminen, feinteilig suspendiertem, festem Hydrierungskatalysator, Wasser und organischem Lösungsmittel bestehenden, Reaktionssuspension mit überschüssigem Wasserstoff unter gleichzeitigem Einleiten der Reaktionssuspension und des Wasserstoffs in den unteren Teil eines Reaktors und kontinuierlicher Entnahme von Reaktionsendprodukt und überschüssigem Wasserstoff im oberen Teil des Reaktors, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) als Reaktor eine mit Fieldrohren (2) versehene Blasensäule (1) verwendet, wobei die Kühlung des Reaktors mittels Wasser erfolgt, welches durch die Fieldrohre und einen Dampfabscheider (3) im Kreislauf geführt wird und welches zu 10 bis 50 %, bezogen auf die Gesamtmenge des in die Fieldrohre eingespeisten Wassers, in den Fieldrohren in Dampf von mehr als 1 bar Überdruck überführt wird, wobei dem Wasserkreislauf an einer beliebigen Stelle hinter dem Abscheider und vor dem Eingang in die Fieldrohre eine, dem Dampf entsprechende Wassermenge zugeführt wird,

- b) ein Verhältnis der Kühlfläche der Fieldröhre zum Reaktionsvolumen von 40 bis 400 m²/m³ einhält,
- c) in der Blasensäule einen Überdruck von 40 bis 200 bar aufrechterhält, und man schließlich
- 5 d) die Menge der in die Blasensäule eingespeisten Reaktionssuspension einerseits und den Druck und damit die Temperatur des siedenden Kühlwassers andererseits so bemißt, daß in der Blasensäule eine Reaktionstemperatur zwischen
- 10 140 und 250°C vorliegt.
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Reaktionssuspension verwendet, welche im wesentlichen aus
- 10 bis 40 Gew.-Teilen Dinitroverbindungen,
- 15 5 bis 20 Gew.-Teilen Diamin,
- 1,5 bis 10 Gew.-Teilen Hydrierungskatalysator,
- 25 bis 60 Gew.-Teilen Lösungsmittel und
- 5 bis 20 Gew.-Teilen Wasser
- besteht.

- 3) Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatische Dinitroverbindungen 2,4-Dinitrotoluol oder dessen technische Gemische mit 2,6-Dinitrotoluol verwendet.
- 5 4) Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Raneyeisen, -kobalt und/oder -nickel verwendet.
- 10 5) Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel einen gesättigten, einwertigen, aliphatischen Alkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen verwendet.
- 15 6) Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Raum/Zeit-Ausbeute pro Kubikmeter Reaktionsvolumen und Stunde zwischen 1,4 und 3,5 t Diamin liegt.

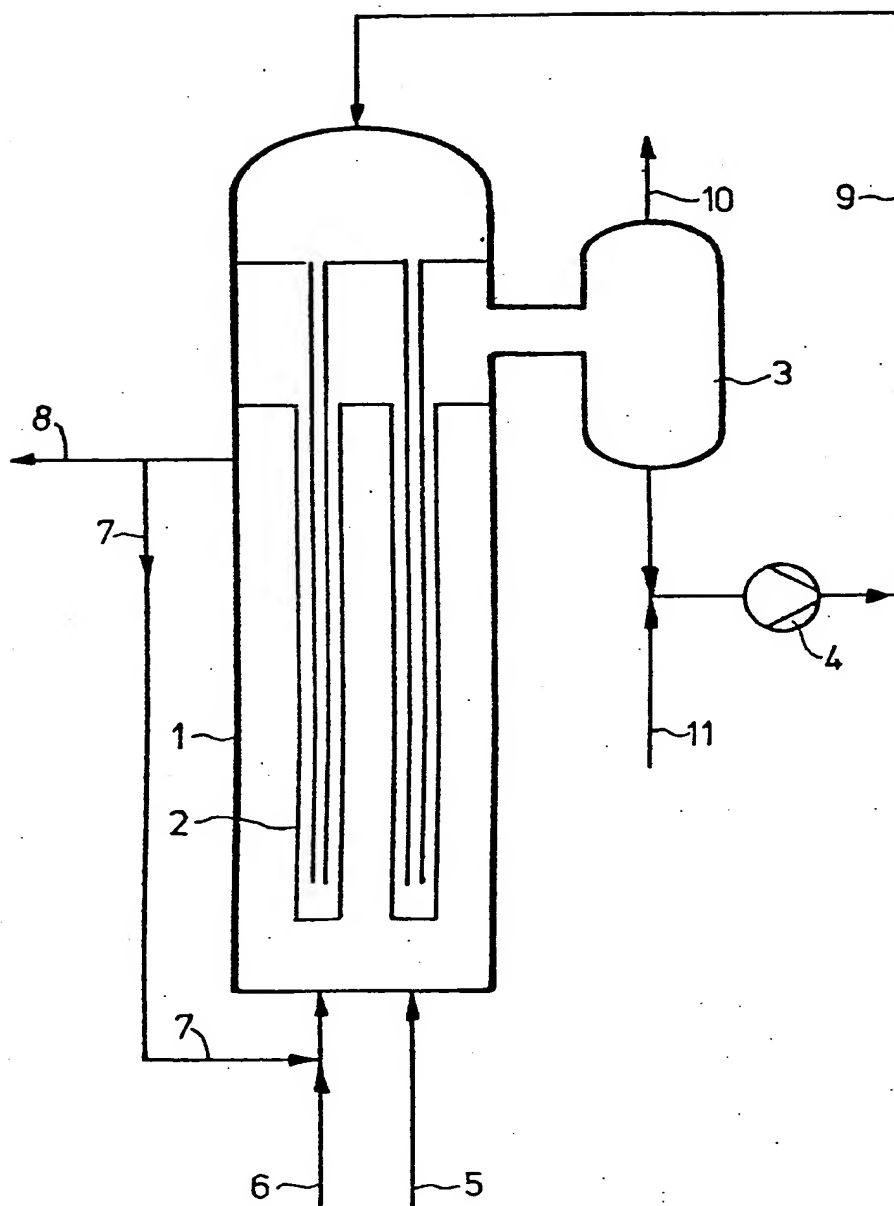


FIG. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0124010
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 4329

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)														
Y	US-A-2 432 099 (KIMBERLIN) * Spalte 2, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 24 *		C 07 C 85/11 F 22 B 1/18 F 22 B 23/02														
Y	--- REVUE GENERALE DE THERMIQUE, Band 6, Nr. 65, Mai 1967, Seiten 671-696; E. BREARD: "Conception et technologie des différents types de chaudières à vapeur de puissance inférieure ou égale à 40 tonnes par heure" * Seiten 681-685 *	1-6															
D, Y	--- FR-A-1 112 653 (FARBENFABRIKEN BAYER) * Ansprüche *	1-6															
Y	--- US-A-3 085 626 (BOGNAR) * Spalte 1, Zeilen 10-42; Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 3, Zeile 18 *	1-6															
Y	--- DE-A-2 723 647 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES) * Seite 8, Absätze 1,2 *	1-6	C 07 C 85/00 F 22 B 1/00 F 22 B 23/00														

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-07-1984	Prüfer PAUWELS G.R.A.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																

EPA Form 1503, 03.82

BEST AVAILABLE COPY